

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-260554

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

C09C 3/10

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 09-085847

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 18.03.1997

(72)Inventor : MORIYAMA SHINJI  
KANAMARU YUTAKA  
KAWACHI HIROYUKI  
YOSHIMURA YOSHIO

## (54) WHITE TONER AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a white toner having a white pigment fully dispersed and its manufacturing method by using as a binder resin a white resin obtained by polymerizing a material monomer in the presence of the white pigment.

SOLUTION: This white toner is manufactured by using, as the total part or a part of the binder resin, the white resin obtained by polymerizing the material monomer in the presence of the white pigment. A preferable content of the white resin is 10-100weight% of the total binder resin. The binder resin to be used may be the white resin alone or a combination with other binder resins colored white, thus permitting an energy amount required for dispersing the white pigment in the melt kneading process in the manufacture of the white toner to be greatly cut off, and consequently, the white toner having the white pigment fully dispersed without changing the thermal characteristics of the binder resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 6 0 5 5 4

(43) 公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 9 月 2 9 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03G	9/087		G03G 9/08	384
C09C	3/10		C09C 3/10	
G03G	9/09		G03G 9/08	331
	9/08			361
				391

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 8 5 8 4 7

(22) 出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 3 月 1 8 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 0 9 1 8

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1  
0 号

(72) 発明者 森山 伸二

和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 金丸 豊

和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白色トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白色顔料が十分に分散された白色トナーおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 白色トナーの製造方法において、白色顔料存在下に原料モノマーの重合を行なうことにより得られる白色樹脂を結着樹脂の全部または一部として使用することを特徴とする白色トナーの製造方法、および該製造方法により得られる白色トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白色トナーの製造方法において、白色顔料存在下に原料モノマーの重合を行なうことにより得られる白色樹脂を結着樹脂の全部または一部として使用することを特徴とする白色トナーの製造方法。

【請求項2】 白色樹脂の含有量が全結着樹脂中10～100重量%である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 白色顔料の使用量が白色樹脂の原料モノマー100重量部に対して10～50重量部である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 白色樹脂の主成分がポリエステル樹脂である請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載の製造方法により得られる白色トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、白色トナーおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、電子写真、静電記録、静電印刷等において、静電荷像を現像するための白色トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真の分野において、反転画像、すなわちネガ画像を得る簡単な方法として、着色紙上に白色トナーを用いて画像複写を行う方法が知られている。一般に、白色トナーは結着樹脂と内添剤に、さらに酸化チタン等の白色顔料を混合し、溶融混練することにより製造されている。しかしながら、この方法では、トナー中に白色顔料を十分に分散させるために、高い混練エネルギーが必要であり、そのエネルギーにより結着樹脂の分子切断が生じ、かかる白色トナーの熱特性が変化するという欠点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は前記従来技術に鑑みてなされたものであり、白色顔料が十分に分散された白色トナーおよびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、(1)

白色トナーの製造方法において、白色顔料存在下に原料モノマーの重合を行なうことにより得られる白色樹脂を結着樹脂の全部または一部として使用することを特徴とする白色トナーの製造方法、(2) 白色樹脂の含有量が全結着樹脂中10～100重量%である前記(1)記載の製造方法、(3) 白色顔料の使用量が白色樹脂の原料モノマー100重量部に対して10～50重量部である前記(1)または(2)記載の製造方法、(4)

白色樹脂の主成分がポリエステル樹脂である前記

(1)～(3)いずれか記載の製造方法、ならびに

(5) 前記(1)～(4)いずれか記載の製造方法により得られる白色トナーに関する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の白トナーの製造方法は、前記したように、白色トナーの製造方法において、白色顔料存在下に原料モノマーの重合を行なうことにより得られる白色樹脂を結着樹脂の全部または一部として使用することを特徴とする方法である。

【0006】従って、本発明では、白色顔料存在下に原料モノマーの重合を行なうことにより得られる白色樹脂を結着樹脂の全部または一部として使用することにより、白色トナーの製造における溶融混練工程での白色顔料の分散に要するエネルギーを大幅に削減することができる。そのため、該結着樹脂の熱特性を変化させることなく、白色顔料が十分に分散された白色トナーが得られる。

【0007】前記白色樹脂の含有量は、本発明の効果をも十分に得るために、全結着樹脂中10重量%以上、好ましくは20重量%以上であることが望ましく、全結着樹脂中100重量%以下、好ましくは80重量%以下であることが望ましい。すなわち、結着樹脂として白色樹脂のみであってもよく、あるいは白色樹脂と、白色に着色されていないその他の結着樹脂（以下、「その他の結着樹脂」という）とを併用してもよい。

【0008】本発明に使用される白色顔料としては、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、亜鉛華等が挙げられる。これらの中では、隠蔽性の点から、酸化チタンが好ましい。

【0009】白色樹脂を合成する際の前記白色顔料の使用量は、十分な白色度を得るために、白色樹脂の原料モノマー100重量部に対して、10重量部以上、好ましくは、20重量部以上であることが望ましく、白色顔料の十分な分散性を確保するために、50重量部以下、好ましくは40重量部以下であることが望ましい。

【0010】本発明に使用される白色樹脂の結着樹脂は、特に限定されないが、白色顔料の分散性の観点から、結着樹脂の主成分としてポリエステル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、エポキシ樹脂等を用いることが好ましく、特にポリエステル樹脂が好ましい。かかるポリエステル樹脂の使用量は、トナーの耐久性および白色顔料分散性の確保の点から、白色樹脂中50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましい。

【0011】本発明に用いられるポリエステル樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸無水物等の酸成分を原料モノマーとして製造することができる。

【0012】アルコール成分としては、2価のアルコール成分として、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,

0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 0) - ポリオキシエチレン(2, 0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0013】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0014】また、酸成分としては、カルボン酸成分で2価の単量体として、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸もしくはアルキルコハク酸、これらの酸の無水物、炭素数1~4の低級アルキルエステル、その他の2価のカルボン酸を挙げることができる。

【0015】3価以上のカルボン酸成分としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸、及びこれらの酸の無水物、炭素数1~4の低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0016】本発明に使用されるポリエステル樹脂は、通常、前記アルコール成分と酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180℃~250℃の温度で縮重合することにより製造することができる。この際反応を促進させるため、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜

鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することができる。白色樹脂の調製は、前記の白色顔料存在下に上記の縮重合を行なうことによって行われるが、縮重合の開始前に原料モノマーと白色樹脂を混合してもよく、あるいは縮重合の進行中に白色顔料を添加してもよく、白色顔料を混合する方法は特に限定されない。得られた白色樹脂は、白色顔料がポリエステル樹脂等の結着樹脂中に均一に分散して白色に着色されている。

10 【0017】本発明に用いられるポリエステル樹脂の軟化点は、80℃以上、好ましくは90℃以上であることが望ましく、170℃以下、好ましくは150℃以下であることが望ましい。ここで、軟化点は高化式フローテスター(島津製作所製)により測定することができる。

【0018】本発明に用いられるその他の結着樹脂としては、例えば、スチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類：エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類：ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類：ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロベニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体等が挙げられ、また前記のようなポリエステル樹脂を使用することもできるが、白色トナーの色彩に影響を与えないものを選択することが好ましい。

【0019】また、更に天然及び合成ワックス類、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、石油樹脂等を用いることもできる。

【0020】本発明においては、必要に応じて適宜選択された添加剤を一般に公知の方法により、内添剤または外添剤として使用することができる。ここで添加剤としては、荷電制御剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、導電性物質、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。なお、本発明においては、前記添加剤は、白色トナーの色彩に悪影響を与えない白色または実質上無色であることが好ましい。

【0021】前記荷電制御剤としては、正、負いずれの荷電制御剤も用いられる。正の荷電制御剤の具体例としては、白色または無色系であることが好ましく、例えば、4級アンモニウム塩化合物、例えば「ポントロンP-51」(オリエント化学社製)、セチルトリメチルア

ンモニウムブロミド、「COPY CHARGE PX VP435」（ヘキスト社製）等；ポリアミン樹脂、例えば「AFP-B」（オリエント化学社製）、イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成社製）等を挙げることができる。

【0022】また、負の荷電制御剤の具体例としては、白色または無色系であることが好ましく、例えば、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、例えば「ポントロンE-81」、「ポントロンE-82」、「ポントロンE-84」、「ポントロンE-85」（以上、オリエント化学社製）；4級アンモニウム塩、例えば「COPY CHARGE SX VP434」（ヘキスト社製）、ニトロイミダゾール誘導体；ベンジル酸ホウ素錯体、例えば「LR-147」（日本カーリット（株）製）等を挙げることができる。以上の荷電制御剤は結着樹脂の総量100重量部に対して0.1～8.0重量部、好ましくは0.2～5.0重量部使用することが望ましい。

【0023】前記流動性向上剤としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。特にシリカの微粉末が好ましい。

【0024】前記クリーニング性向上剤としては、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩、フッ素系高分子量体の微粒子粉末などがある。更に現像性を調整するための添加剤、例えばメタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル等の重合物の微粒子粉末などを用いてもよい。

【0025】本発明の白色トナーの製造方法としては、湿練粉砕法、スプレイドライ法、重合法等の従来より公知の製造方法が使用可能である。例えば、一般的な例としては、まず結着樹脂（白色樹脂およびその他の結着樹脂）、添加剤等を公知の混合機で均一に分散混合し、次いで混合物を密閉式ニーダー或いは1軸または2軸の押出機等で溶融混練し、冷却後、粉砕し、分級すればよい。湿練機は連続生産できる等の優位性から近年は1軸または2軸の押出機が主流であり、例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池田鉄工所社製PCM型2軸押出機、プス社製コニーダー等が好適に用いられる。

#### 実施例 1

結着樹脂 A

白色樹脂 A

LR-147（日本カーリット（株）製）

ビスコール 550 P（三洋化成（株）製）

【0026】このようにして得られる本発明の白色トナーは、白色に均一に着色された白色樹脂を使用しているトナーであるため、白色顔料のトナー中での分散性が高く、良好な熱特性、帯電特性、画像特性等を得ることができる。

【0027】本発明の白色トナーは、白色を必要とする印刷、例えば、有色紙等への印刷、カラー画像の発色性の向上のためにバックグラウンドに白色を印刷する方法等に使用することができる。

#### 【0028】

【実施例】以下、製造例、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなら限定されるものではない。尚、実施例に示す「部」は、すべて重量部を表すものである。

#### 【0029】樹脂製造例 1

ポリオキシプロピレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン 2250 g、フマル酸 770 g、及びハイドロキノンモノメチルエーテル 1.5 g を 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサーおよび空素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で徐々に昇温し、空素気流下 210℃で脱水縮合反応を行った。重合度は、ASTM E 28-67 に準拠した軟化点により追跡を行ない、軟化点が 105℃に達したときに反応を終了し、容器から抜き出し、冷却後、粉砕して結着樹脂 A を得た。得られた結着樹脂 A は無色の固体で、高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて測定した軟化点は 96.1℃であった。

#### 【0030】樹脂製造例 2

ポリオキシプロピレン（2.2）-2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン 2250 g、フマル酸 770 g、及び酸化チタン KR-380（チタン工業（株）製、粒径：0.3～0.5 μm）700 g を 5 リットル容の四つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサーおよび空素導入管を取り付け、電熱マントルヒーター中で徐々に昇温し、空素気流下 210℃で脱水縮合反応を行った。重合度は、ASTM E 28-67 に準拠した軟化点により追跡を行ない、軟化点が 105℃に達したときに反応を終了し、容器から抜き出し、冷却後、粉砕して白色樹脂 A を得た。得られた白色樹脂 A は白色の固体で、高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて測定した軟化点は 95.4℃であった。

#### 【0031】

50 部

50 部

2 部

2 部

【 0 0 3 2 】 上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、二軸混練機で溶融混練し、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉碎し、さらに風力分級

機を用いて分級し、平均粒径  $11\mu\text{m}$  の白色トナーを得た。

【 0 0 3 3 】

比較例 1

・ 結着樹脂 A

酸化チタン KR-380 (チタン工業 (株) 製)

LR-147 (日本カーリット (株) 製)

ビスコール 550P (三洋化成 (株) 製)

100 部

25 部

2 部

2 部

【 0 0 3 4 】 上記組成の材料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、実施例 1 と同一の条件下で二軸混練機で溶融混練し、冷却、粗粉化した後、ジェットミルによって粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級し、平均粒径  $11\mu\text{m}$  の白色トナーを得た。

【 0 0 3 5 】 試験例 1

以下の方法により、実施例 1 および比較例 1 で得られた白色トナー中の白色顔料の分散度合いを観察した。

【 0 0 3 6 】 (白色顔料の分散度合い) ホットプレートを  $110^\circ\text{C}$  に昇温した後、スライドガラスをのせ、スライドガラス上に実施例 1 で得られた白色トナーまたは比較例 1 で得られた白色トナーを乗せて溶融させ、トナーの上からカバーガラスをかけて、加重をかけてトナーを

均一に延ばす。

【 0 0 3 7 】 顕微鏡を用いて、白色顔料として使用した酸化チタンの凝集粒径を測定し、それぞれの白色トナー中の白色顔料の凝集度合いの観察を行なった。その結果、実施例 1 の白色トナー中の酸化チタンの平均粒径は  $0.78\mu\text{m}$  であり、比較例 1 の白色トナー中の平均粒径は  $1.52\mu\text{m}$  であった。

【 0 0 3 8 】 以上の結果より、比較例 1 で得られた白色トナー中の白色顔料がかなり凝集していたのに対して、実施例 1 で得られた白色トナーは分散性に優れていた。

【 0 0 3 9 】

【 発明の効果 】 本発明により、白色顔料が十分に分散された白色トナーを容易に提供することが可能となった。

-----  
フロントページの続き

(72)発明者 川地 宏之

和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 吉村 好生

和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内